



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 065 718
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82104218.1

(51) Int. CL³: C 08 L 11/00
C 08 F 36/18

(22) Anmeldetag: 14.05.82

(30) Priorität: 26.05.81 DE 3120992

(72) Erfinder: Pampus, Gottfried, Dr.
Hahnenweg 2
D-5000 Köln 80(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.12.82 Patentblatt 82/48

(72) Erfinder: Müller, Peter, Dr.
Ahornstrasse 2
D-5014 Kerpen(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(72) Erfinder: Eisele, Ulrich, Dr.
Alfred-Kubin-Strasse 13
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(71) Anmelder: BAYER AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizzenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

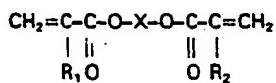
(72) Erfinder: Konter, Wolfgang, Dr.
Eppenstrasse 49
D-4040 Neuss 21(DE)

(72) Erfinder: Musch, Rüdiger, Dr.
Altenberger-Dom-Strasse 169
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

(72) Erfinder: Göbel, Wilhelm, Dr.
Max-Beckmann-Strasse 37
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(84) Mischungen aus Chloroprenpolymeren und ihre Herstellung.

(57) Als Polychloropren-Elastomer, das sich durch eine gute Verarbeitbarkeit und hohe Zugfestigkeit auszeichnet, eignet sich eine Polychloroprenmischung enthaltend ein Sol-Polymer und ein Gel-Polymer im Gewichtsverhältnis 1:4 bis 8:1, dadurch gekennzeichnet, daß beide in Gegenwart von 2,5 - 4,0 Gew.-Teilen des Kaliumsalzes der disproportionier-ten Abietinsäure (berechnet als Säure), 0,3 - 1,0 Gew.-Teilen eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und 0,2 - 1,5 Gew.-Teilen Kaliumhydroxid, alle Angaben bezogen auf 100 Gew.-Teile Monomer, hergestellt worden sind und das Gelpolymer ein Copolymerisat aus Chloropren und 1,5 bis 2,5 Mol-%, bezogen auf Gesamtmonomer, eines Diesters der allgemeinen Formel



ist, worin

R₁ und R₂ Wasserstoff, Chlor oder C₁-C₄-Alkyl und
X C₂-C₁₀-Alkylen bedeuten.

A2

EP 0 065 718 A2

BEST AVAILABLE COPY

- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Jo/Th-cMischungen aus Chloroprenpolymeren und ihre Herstellung

Die Erfindung betrifft Polychloropren-Elastomere, die sich durch eine gute Verarbeitbarkeit und hohe Zugfestigkeit auszeichnen, und ihre Herstellung. Unter guter Verarbeitbarkeit werden beispielsweise die Maßhaltigkeit der Exdrudate, erniedrigte Walzfellbildungszeiten, höhere Spritzleistung usw. verstanden.

Eine Möglichkeit, Polychloropren-Elastomere mit solchen vorteilhaften Eigenschaften herzustellen, besteht darin, einem Latex eines benzollöslichen Polychloropren (Sol-Polymer) den Latex eines vernetzten Polychloroprens (Gel-Polymer) zuzumischen und den Kautschuk beispielsweise durch Gefrierkoagulation zu isolieren.

Zur Herstellung des Gel-Polymeren kann Chloropren mit einem bifunktionellen Monomeren copolymerisiert werden. Ein besonders vorteilhaftes Verfahren dieser Art wird 15 in der DE-AS 17 20 107 beschrieben.

Gemische aus solchen Sol- und Gel-Chloroprenpolymeren hatten bisher den Nachteil, daß ein Zusatz von Gel-Polymer zum Sol-Polymeren die mechanischen Eigen-

schaften der Vulkanisate, z.B. die Zugfestigkeit verschlechterte.

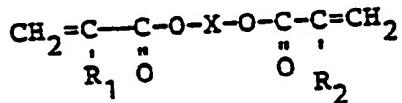
Es wurden verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen, die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften abzumildern, z.B. in DE-AS 20 08 673.

Trotzdem konnte nicht verhindert werden, daß bei einem Zusatz von Gel-Polymeren zum Sol-Polymer die Zugfestigkeit stetig abfiel.

- Es wurde nun gefunden, daß ein vernetztes Chloropren-
- 10 polymeres hergestellt werden kann, das in Mischungen mit benzollöslichen Chloroprenpolymeren einen Kautschuk ergibt, der die gewünschten guten Verarbeitungseigenschaften aufweist, dessen Vulkanisate jedoch eine wesentlich höhere Zugfestigkeit besitzen als bisher
- 15 bekannte Vulkanisate aus Polychloropren. Vulkanisate aus Kautschuk-Abmischungen, mit der erfindungsgemäßen Gelkomponente können sogar Zugfestigkeiten aufweisen, die mindestens ebenso hoch sind wie die Zugfestigkeit des Vulkanisats des Sol-Polymeren.
- 20 Gegenstand der Erfindung ist daher eine Polychloropren-mischung enthaltend ein Sol-Polymer und ein Gel-Polymer im Gewichtsverhältnis 1:4 bis 9:1, dadurch gekennzeichnet, daß beide in Gegenwart von 2,5 - 4,0 Gew.-Teilen des Kaliumsalzes der disproportionierten Abietinsäure (berechnet als Säure), 0,3 - 1,0 Gew.-Teilen eines Kondensationsproduktes aus
- 25

- 3 -

5 Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und 0,2 - 1,5 Gew.-Teilen Kaliumhydroxid, alle Angaben bezogen auf 100 Gew.-Teile Monomer, hergestellt worden sind und das Gelpolymer bezogen auf Gesamtmonomer, eines Diesters der allgemeinen Formel



ist, worin

10 R_1 und R_2 Wasserstoff, Chlor oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl und

x $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkylen bedeuten.

Bis zu etwa 60 % der Kaliumionen können durch andere Alkalionen wie z.B. Li^+ , Na^+ ersetzt werden.

15 Vorzugsweise wird Chloropren mit Ethylenglycoldimethacrylat copolymerisiert. Die Polymerisationstemperatur beträgt vorzugsweise 30 bis 55°C.

Die Abmischung des Sol-Polymers mit dem Gel-Polymer erfolgt unter Rühren bei Temperaturen zwischen 5 und 30°C.

20 Vulkanisate, die aus einem erfindungsgemäßen Kautschuk erhalten werden, zeigen eine Zugfestigkeit, die um ca. 2 MPa höher liegt als die von Vulkanisaten aus Kautschuken, deren Gel-Polymeres mit mehr als 2,5 Mol-% Di-

ester hergestellt wurde. Mit einem Diester-Anteil von weniger als 1,5 Mol-% erhält man zwar ebenfalls hohe Zugfestigkeiten der Vulkanisate, jedoch wird das Verarbeitungsverhalten des Kautschuks und seiner Mischungen verschlechtert.

5

Die Polymerisation des löslichen und des vernetzten Chloroprenpolymeren wird in Emulsion kontinuierlich oder diskontinuierlich nach üblichen Methoden durchgeführt.

Le A 21 035

- 5 -

Beispiel 1Herstellung des Sol-Polymeren

	Chloropren	100,00 g
	n-Dodecylmercaptan	0,25 g
	Entsalztes Wasser	120,00 g
5	Kaliumsalz einer disproportionierten Abietinsäure	4,00 g
	Kalilauge	0,80 g
10	Kaliumsalz des Kondensations- produktes aus Naphthalinsulfon- säure und Formaldehyd	0,60 g

wurden unter Stickstoff bei 40°C polymerisiert, wobei eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung von Formamidinsulfinsäure kontinuierlich dem Ansatz zufloß.

Bei einem Monomerenumsumsatz von 65 % wurde die Reaktion 15 mit 0,04 g einer 2,5 gew.-%igen Lösung von Diethylhydroxylamin abgestoppt und das Monomere durch Wasserdampfdestillation entfernt.

Herstellung des Gel-Polymeren

	Chloropren	95,00 g
20	Ethylenglycoldimethacrylat	5,00 g
	n-Dodecylmercaptan	0,30 g
	Entsalztes Wasser	120,00 g
	Kaliumsalz einer disproportionierten Abietinsäure	3,50 g
25	Kalilauge	0,40 g

- 6 -

Kaliumsalz des Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfinsäure und Formaldehyd 0,60 g

5 wurden unter Stickstoff bei 45°C polymerisiert, indem eine 2,5 gew.-%ige wässrige Lösung von Formamidinsulfinsäure kontinuierlich dem Ansatz zufloß.

Der Latex des Gel-Polymeren wurde mit dem Latex des Sol-Polymeren in verschiedenen Verhältnissen abgemischt. Der Kautschuk wurde durch Gefrierkoagulation isoliert.

10 Anschließend wurde folgende Mischung hergestellt:

Kautschuk	100,00 g
Stearinsäure	0,50 g
Magnesiumoxid	4,00 g
Phenyl-β-naphthylamin	2,00 g
15 Aktivruß N 762	30,00 g
Zinkoxid	5,00 g
Ethylenthioharnstoff	0,50 g

Die Mischung wurde bei 150°C in 40 min vulkanisiert, die Zug-Dehnungs-Prüfungen wurden am Normring ausgeführt.

20 Nachstehende Tabelle zeigt die Zugfestigkeiten der Vulkanivate der verschiedenen Abmischungen.

	Sol-Polymer /g/	100	80	60	40
	Gel-Polymer /g/	0	20	40	60
	Zugfestigkeit (MPa)	17,9	17,8	19,0	18,1
25					

L e A 21 035

- 7 -

5 Für die folgenden Beispiele 2 - 5 wurde ein Sol-Polymer
gemäß Beispiel 1 mit einem Gel-Polymeren mit unter-
schiedlichen Mengen an Ethylenglykoldimethacrylat
gemäß Beispiel 1 kontinuierlich polymerisiert und
abgemischt.

Die Abmischungen enthielten 60 Gew.-% Sol-Polymer
und 40 Gew.-% Gel-Polymer bezogen auf Gesamtpolymeres.
Der Kautschuk wurde wie oben gemischt und vulkanisiert.

10 Die nachstehende Tabelle zeigt die Zugfestigkeiten
der Vulkanisate.

	Chloropren /g-/	Ethylengly- koldimeth- acrylat /g-/	Zugfestigkeit (MPa)
Beispiel 2	90,50	9,50	14,8
Beispiel 3	93,50	6,50	15,0
Beispiel 4	94,50	5,50	18,8
Beispiel 5	97,00	3,00	18,4

In den Beispielen 6 - 9 wurde das Sol-Polymer aus
Beispiel 1 mit Gel-Polymeren mit unterschiedlichen
Mengen Ethylenglykoldimethacrylat, hergestellt nach
Beispiel 1, abgemischt.

15 Die Abmischungen enthielten 60 Gew.-% Sol-Polymer
und 40 Gew.-% Gel-Polymer, bezogen auf Gesamtpolymer.

- 8 -

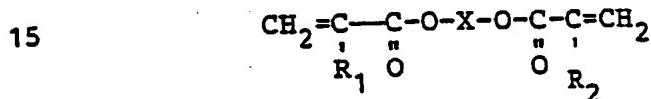
An diesen Kautschuken wurde die Spritzquellung als charakteristisches Merkmal für das Verarbeitungsverhalten gemessen.

	Chloropren /g_7	Ethylengly-koldimeth-acrylat /g_7	Spritz-quellung (%)
Beispiel 6	90,50	9,50	50
Beispiel 7	95,00	5,00	50
Beispiel 8	97,00	3,00	70
Beispiel 9	99,00	1,00	130

Le A 21 035

Patentansprüche

1. Polychloroprenmischung enthaltend ein Sol-Polymer und ein Gel-Polymer im Gewichtsverhältnis 1:4 bis 9:1, dadurch gekennzeichnet, daß beide in Gegenwart von 2,5 - 4,0 Gew.-Teilen des Kaliumsalzes der disproportionierten Abietinsäure (berechnet als Säure), 0,3 - 1,0 Gew.-Teilen eines Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd und 0,2 - 1,5 Gew.-Teilen Kaliumhydroxid, alle Angaben bezogen auf 100 Gew.-Teile Monomer, hergestellt worden sind und das Gelpolymer ein Copolymerisat aus Chloropren und 1,5 bis 2,5 Mol-%, bezogen auf Gesamtmonomer, eines Diesters der allgemeinen Formel



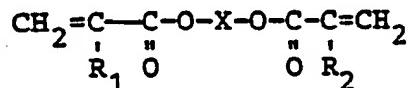
ist, worin

R_1 und R_2 Wasserstoff, Chlor oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl und

X $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkylen bedeuten.

2. Polychloroprenmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Diester Ethylenglycoldimethacrylat einsetzt.

3. Verfahren zur Herstellung von Chloroprenmischungen
enthaltend ein Sol-Polymer und ein Gel-Polymer im
Gewichtsverhältnis 1:4 bis 9:1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man beide für sich in Gegenwart
5 von 2,5 - 4,0 Gew.-Teilen des Kaliumsalzes der
disproportionierten Abietinsäure (berechnet als
Säure) 0,3 - 1,0 Gew.-Teilen eines Kondensations-
produktes aus Naphthalinsulfonsäure und Formal-
dehyd und 0,2 - 1,5 Gew.-Teilen Kaliumhydroxid,
10 alle Angaben bezogen auf 100 Gew.-Teile Monomer,
durch Polymerisation herstellt und anschließend
Gel- und Sol-Polymer bei Temperaturen von 5 bis
30 °C vermischt, und daß das Gel-Polymer, ein
15 Copolymerisat aus Chloropren und 1,5 bis 2,5
Mol-%, bezogen auf Gesamtmonomer, eines Diesters
der allgemeinen Formel



ist, worin

20 R_1 und R_2 Wasserstoff, Chlor oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl und
 X $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkylen bedeuten

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß 60 Gew.-% der Kaliumionen durch andere Alkali-
ionen ersetzt sind.

Le A 21 035

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)